DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam. & Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

# 12245819

ٺ

Basic Patent (No, Kind, Date): JP 4182626 A2 19920630 (No. of Patents: 023)

IPC: \*G02F-001/1337; G02F-001/133 Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date		
JP 4182626	A2	19920630	JP 90	313102	A	19901119	(BASIC)
JP 6331948	A2	19941202	JP 93	144303	A٠	19930524	
JP 6331987	A2	19941202	JP 93	139395	A	19930518	
JP 6337405	A2	19941206	JP 931	48544	A	19930527	
JP 6337417	A2	19941206	JP 931	48543	A	19930527	
JP 7043695	A2	19950214	JP 944	15255	A	19940218	
JP 11287983	A2	19991019	JP 994	17786	A	19990225	
JP 2799813	B2	19980921	JP 931	39395	Α	19930518	
JP 3013260	B2	20000228	JP 903	13102	A	19901119	
JP 3105379	B2	20001030	JP 931	48544	A	19930527	
JP 3199905	B2	20010820	JP 931	48543	A	19930527	
JP 3215255	B2	20011002	JP 944	5255	Α	19940218	
JP 3215677	B2	20011009	JP 994	7786	A	19990225	
JP 3294381	B2	20020624	JP 931	44303	A	19930524	
KR 262448	B1	20000801	KR 953	313	A	19950218	
US 5305127	A	19940419	US 793	539	A	19911118	
US 5490001	A	19960206	US 207	125	A	19940308	
US 5539545	A	19960723	US 245	045	Α	19940517	
US 5546208	A	19960813	US 198	277	A	19940218	
US 5574581	A	19961112	US 473	952	Α	19950607	
US 5680189	A	19971021	US 483	046	A	19950607	
US 5682218	A	19971028	US 389	578	A	19950215	
US 5739882	A	19980414	US 246	241	A	19940519	

# Priority Data (No, Kind, Date):

JP 90313102 A 19901119

JP 93144303 A 19930524

JP 93139395 A 19930518

JP 93148544 A 19930527

JP 93148543 A 19930527

JP 9445255 A 19940218

- JP 9355237 A 19930219
- JP 9392606 A 19930326
- JP 93110071 A 19930413
- JP 93139397 A 19930518
- JP 93177195 A 19930520
- JP 93142884 A 19930521
- JP 9947786 A 19990225
- US 207125 A 19940308
- US 793539 A2 19911118
- US 473952 A 19950607
- US 245045 A3 19940517
- US 483046 A 19950607
- US 246241 A 19940519
- US 207125 A2 19940308

DIALOG(R) File 347: JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

#### 04660048

PRODUCTION OF LIQUID CRYSTAL ELECTROOPTICAL DEVICE

PUB. NO.:

**06-331948** [JP 6331948 A]

PUBL I SHED:

December 02, 1994 (19941202)

INVENTOR(s): NISHI TAKESHI

KONUMA TOSHIMITSU

SHIMIZU MICHIO

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:

05-144303 [JP 93144303]

FILED:

May 24, 1993 (19930524)

INTL CLASS: [5] G02F-001/13: G02F-001/1339

JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 14.2

(ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

JAPIO KEYWORD: RO11 (LIQUID CRYSTALS)

#### **ABSTRACT**

PURPOSE: To make it possible to control the deposition position of an uncured resin by partially changing the surface state of the surface of a substrate in contact with a mixture.

CONSTITUTION: The position where the resin precipitates is controlled by partially changing the surface state of the surface of at least one of the substrates in contact with the liquid crystal mixture. For example, a plate for screen printing comes into contact with the substrate and generates a part A with which the weaves of the plate come into contact and a part B exclusive of these parts on the surface of the substrate and eventually the two parts A, B where the surface state of the substrate varies are generated at the time of printing a sealing material by using the plate for screen printing. The liquid crystal material precipitates in the part B and the uncured resin precipitates in the part A when the liquid crystal material shifts from an isotropic phase to a liquid crystal phase during slow cooling if the mixture composed of the liquid crystal material and the uncured resin is injected into the liquid crystal cell where the surface state of such substrates is partially changed at a temperature at which the liquid crystal material exhibits the isotropic phase and this liquid crystal cell is slowly cooled down to room temperature The position where column shape resin is formed is arbitrarily controlled in this way.

# (19)日本国特許 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

特開平6-331948

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51) Int.CL<sup>5</sup>

G02F 1/13

識別記号 101

500

庁内整理番号

1/1339

8707-2K 8507-2K

技術表示箇所

# 審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-144303

(22)出願日

平成5年(1993)5月24日

(71)出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者 西 毅

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72)発明者 小沼 利光

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72)発明者 清水 美知緒

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

### (54) 【発明の名称】 液晶電気光学装置作製方法

#### (57)【要約】

【目的】 液晶材料と未硬化樹脂との混合物中から未硬 化樹脂を析出、硬化して形成したカラム状樹脂を有する 液晶電気光学装置を作製するに際し、未硬化樹脂の析出 する位置を任意に制御する。

【構成】 一対の基板間のうち少なくとも一方の基板の 液晶材料と未硬化樹脂との混合物に接する面の表面状態 を部分的に変化させることにより、未硬化樹脂の析出位 置を制御する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一対の基板間に、液晶材料と未硬化樹脂と の混合物を挟持させ、該混合物中から前記未硬化樹脂を カラム状に析出させた後硬化させた液晶電気光学装置を 作製するに際し、

前記一対の基板のうち少なくとも一方の基板の前記混合物に接する面の表面状態を部分的に変化させることにより、前記未硬化樹脂の析出位置を制御することを特徴とする液晶電気光学装置作製方法。

【請求項2】一対の基板間に、液晶材料と未硬化樹脂と の混合物を挟持させ、該混合物中から前記未硬化樹脂を カラム状に析出させた後硬化させた液晶電気光学装置を 作製するに際し、

前記一対の基板のうち少なくとも一方の基板の前記混合物に接する面に対し、スクリーン印刷の版を押圧して表面状態を部分的に変化させることにより、前記未硬化樹脂の析出位置を制御することを特徴とする液晶電気光学装置作製方法。

【請求項3】一対の基板間に、液晶材料と未硬化樹脂と ている。といった問題を解決する方法として、本多の混合物を挟持させ、該混合物中から前記未硬化樹脂を 20 ちが、特願平5-55237に示した発明がある。カラム状に析出させた後硬化させた液晶電気光学装置を 【0007】この発明は、一対の基板間に液晶材料 未硬化樹脂の混合物と、前記一対の基板のうち少れ

前記一対の基板の一方に対し、前記一対の基板の周辺部を接着するシール材をスクリーン印刷する工程により、同時に前記基板表面の前記シール材が印刷されない面に対し表面状態を部分的に変化させ、前記未硬化樹脂の析出位置を制御することを特徴とする液晶電気光学装置作製方法。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、液晶材料と未硬化樹脂 との混合物中から未硬化樹脂を析出、硬化して形成した カラム状樹脂を有する液晶電気光学装置の作製方法に関 する。

[0002]

【従来の技術】最近、大面積の液晶ディスプレイが注目されている。しかしながら大面積化することで基板自身にたわみが生じ、例えば液晶材料として強誘電性液晶を用いた場合、強誘電性液晶は層構造を有しているため基板が変形することによってこの層構造が崩れ、表示に支40障がでてしまい、大面積化できないという問題があった。この問題は、強誘電性液晶に限ったことではなく、他の液晶材料を用いた場合でも基本的にいえることである。

【0003】また、従来においては、基板間隔を保つために基板間に保持された酸化珪素のスペーサーを用い、かカラム状(柱状)となって2枚の基板さらに基板のたわみや膨らみをなくすために、やはり基板間に保持された有機樹脂性の内部接着材料を用いていた。スペーサーは文字通り、基板間隔を保持するためのは、例えば配向手段105と、透光性表もので、その直径によって、基板間隔が決まるものであがは、例えば配向手段105と、透光性表もので、その直径によって、基板間隔が決まるものであがは、例えば配向手段104に接着している。

る。また、基板同士を密着させるために用いられる有機 樹脂は、その直径が必要とする基板間隔よりも大きく、 基板間において費れることによって、上下の基板同士を 密着せしめる作用を有するものである。

【0004】上記のような従来の構成においては、まず 基板上に配向処理を施し、つぎに一方の基板上に上記スペーサーと内部接着材料を散布し、しかる後に基板同士 を張り合わせることによって、基板間隔を決定すると共 に、基板同士を張り合わせ、しかる後に基板間に液晶を 10 注入することを基本的な作製方法としていた。

【0005】しかしながら、上記従来の作製工程について検討したところ、液晶が配向規制力に従って配向せんとその状態が変化する際、上記基板同士を密着させるための樹脂材料が、液晶の配向せんとする動きを規制していることが判明した。

【0006】上記の2つの問題、即ち、・基板間隔を一定に保つ構成が必要である。・液晶を配向させる際に、基板同士を密着させる材料が液晶の配向に悪影響を与えている。といった問題を解決する方法として、本発明者らが、捺願平5-55237に示した発明がある

【0007】この発明は、一対の基板間に液晶材料及び未硬化樹脂の混合物と、前記一対の基板のうち少なくとも一方の基板の内側面上に前記液晶材料を一定の方向に配列させる配向手段を設け、前記液晶材料中に混入させていた未硬化樹脂が析出、硬化したことによって形成されるカラム状の樹脂を有すること、を要旨とする液晶電気光学装置である。

【0008】上記液晶電気光学装置の作製方法は、配向 処理を施した一対の相対向する基板間に、液晶材料と、 30 反応開始剤を添加した樹脂材料とを混合して封入し、液 晶を配向させた後に、紫外線照射等によって析出した樹 脂成分を硬化させ、この樹脂成分をカラム状(柱状)に 硬化形成することによって行う。

【0009】上記のような液晶材料中から析出させたカラム状の樹脂を、柱状の樹脂スペーサーという意味で重合カラムスペーサー (Polymerized Column Spacer、PCSと略す)という。

【0010】上記構成の概要を図1を用いて説明する。図1に示されているのは、単純マトリックス型の液晶表示装置である。図1において、電極103、104を有する透光性基板101、102上の基板上には液晶材料を一定の方向に配列するための配向手段105が設けられている。この基板間に液晶材料106が挟持されている。液晶材料106は配向手段105に従って一軸配向している。一方、液晶材料から分離析出した樹脂107がカラム状(柱状)となって2枚の基板101、102上の配向手段105に接着している。配向手段がどちらか一方の基板側のみに形成されている場合、樹脂107は、例えば配向手段105と、透光性基板102あるいは該基板と電極104に接着している。

3

【0011】この液晶電気光学装置を作製するには、スペーサー108によって基板間隔が決められた電極103、104を有する一組の透光性基板101、102で液晶材料と反応開始剤を添加した未硬化の樹脂との混合物を挟持させ、前記透光性基板間において前記混合物中から前記未硬化樹脂を析出させることによって、前記液晶材料を配向手段に沿って配列させる。しかる後に前記析出した未硬化樹脂を硬化するための手段を施すことにより前記未硬化樹脂が硬化しカラム(107で示される)となって前記両基板を接着する。

【0012】図1に示す構成を採用した場合、液晶材料106が配向手段105に従って配列した後に樹脂を硬化させるため、硬化前の良好な配向状態を保つことが出来、硬化後の樹脂が配向に与える影響は極めて少ない。すなわちこのカラム状の硬化樹脂107は、基板間隔を保持せしめると共に密着性を向上させるという効果と、液晶の配向性を向上させるという効果を有する。

#### [0013]

【従来技術の問題点】上記構成は優れたものであるが、 カラム状樹脂が析出する位置は全く制御できず、液晶材 20 料と樹脂のそれぞれの析出位置が偏りを生じていると表 示状態の均一性が失われてしまっていた。また薄膜トラ ンジスタ等のスイッチング素子を有する液晶電気光学装 置においては、画素電極上に樹脂の析出が偏ると開口率 の低下を引き起こしてしまった。

【0014】また、液晶材料として強誘電性液晶を用いた場合、樹脂の析出箇所の偏りにより層構造が崩れて配向欠陥が発生することがあり、これによってコントラスト比の低下をまねいていた。

### [0015]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、液晶材料と 未硬化樹脂との混合物中から未硬化樹脂を析出、硬化し て形成したカラム状樹脂を有する液晶電気光学装置を作 製するに際し、未硬化樹脂の析出する位置を任意に制御 することを目的とする。

#### [0016]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、一対の基板間に、液晶材料と未硬化樹脂との混合物を挟持させ、該混合物中から前記未硬化樹脂をカラム状に析出させた後硬化させた液晶電気光学装置を 40 作製するに際し、前記一対の基板のうち少なくとも一方の基板の前記混合物に接する面の表面状態を部分的に変化させることにより、前記未硬化樹脂の析出位置を制御することを特徴とする液晶電気光学装置作製方法。

#### [0017]

【作用】本発明者らは重合カラムスペーサ (PCS) を 形成するに際し、液晶材料と未硬化樹脂との混合物 (以 下液晶混合物という) 中から未硬化樹脂がカラム状に析 出する位置が、液晶混合物と接する基板表面のうち表面 状態が部分的に変化している箇所に定まっていることを 50 4

発見した。これにより、液晶混合物に接する少なくとも 一方の基板の表面の状態を部分的に変化させて、従来困 難であった樹脂の析出する位置の制御を行うことができ る。

【0018】基板の表面状態を変化させる方法としては、例えば、基板周辺部をシールするシール材を印刷する際に使用するスクリーン印刷の版を用いることができる。すなわち、シール材を印刷する際にスクリーン印刷の版が基板に接触し、基板表面に版の織り目(ここでは、版を構成する縦糸と横糸が交差して重なっている部分のことを示す)が接触する部分Aとそれ以外の部分Bが生じ、結果的にAとBという表面状態が異なる2つの部分が発生する。

【0019】このような基板の表面状態が部分的に変化している液晶セルに、液晶材料と未硬化樹脂の混合物を液晶材料が等方相を示す温度で注入し、室温まで徐冷すると、徐冷中にまず前記液晶材料が等方相から液晶相に転移するときに上記のB部に液晶材料が析出し、さらに未硬化樹脂が上記A部に析出する。

7 【0020】このふるまいの原因としては、基板表面に 微小な凹凸が形成されているためとも考えられる。ある いは版の構成材料が微量ながら基板表面に転写したとも 考えられる。いずれにしても、基板表面の状態が部分的 に変化している。

【0021】このように本発明により、従来は全く制御できなかったカラム状樹脂の形成される位置を、任意に制御することができるようになった。以下に実施例を示す。

#### [0022]

)【実施例】本実施例では図2に示す強誘電性液晶セルを作製した。液晶セルは2枚の基板111、112からなり、該基板上には液晶材料を駆動するための電極113、114が対向しており、該基板間には液晶材料等が挟持されている。ここで、2枚の基板には厚さ1.1mm、100×80mmの骨板ガラスを使用した。該2枚の基板上にはスパッタ法などの方法により透明電極ITOが成膜されている。該ITOの膜厚は1000Åである。また、画素の大きさは60mm□である。基板の間隔は1.5μmである。

【0023】ここではユニフォーム配向とするため、どちらか一方の基板の電極が形成されている面上に配向膜115を形成した。配向膜材料はポリイミド系の樹脂、例えばLQ-5200(日立化成製)、LP-64(東レ製)、RN-305(日産化学製)等であり、ここではLP-64を使用した。配向膜はnーメチルー2ーピロリドン等の溶媒により希釈しスピンコート法により塗布した。塗布した基板は250~300℃、ここでは280℃で2.5時間加熱し容媒を乾燥させ、塗膜をイミド化し硬化させた。硬化後の膜厚は300Åであった。【0024】次に配向膜をラビングする。ラビングはレ

-3-

ーヨン、綿等の布が巻いてあるローラーで450~90 Orpm、ここでは450rpmの回転数で一方向に擦

【0025】次に該セルの間隔を一定にするためスペー サー118として、配向膜が塗布されている側の基板に は直径1.5 μmの真絲球 (触媒化成製) を散布した。 【0026】また、他方の基板上には2枚の基板を固定 するために、シール剤として基板の周辺に2液製のエポ キシ系接着剤をスクリーン印刷により印刷塗布し、その ーン版のメッシュ(25.4mm当りの、縦横の糸によっ て囲まれた空間の数)は250、従って糸と糸との距離 は101.6μm、またスクリーンを構成する糸の線径 は28 µmである。

【0027】上記セルには液晶材料116及び未硬化の 高分子樹脂の混合体を注入する。液晶材料としてはピフ エニル系の強誘電性液晶を使用した。この液晶は相系列 がIso-SmA-SmC+-Cryを取る。構造式は

C8 H17O-C6 H4 -C6 H4 -COO-C\* HCH 3 C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>

C10 H21 O-C6 H4 -C6 H4 -COO-C\* HCH 3 C2 H5

となっており、上記2種の材料が1:1で混合してい る。高分子樹脂としては市販の紫外線硬化型の樹脂を使 用した。液晶材料と未硬化高分子樹脂は、重量比で9 5:5および85:15の割合で混合する。該混合体は 均一に混ざるように Iso (等方)相になる温度で攪拌 した。該混合体はIso相からSmA相への転移点が液 晶材料のみの場合より、5~20℃低下した。

【0028】上記混合体の注入は、液晶セル及び混合体 30 を100℃とし真空下で行った。注入後、液晶セルは2 ~20℃/hr、ここでは3℃/hrの割合で徐冷し た。

【0029】この液晶セルの配向状態を、偏光顕微鏡で 直交ニコル下で観察したところある回転角で消光位、即 ち片方の偏光板に入射した光が、他方の偏光板を透過せ ず、あたかも光が遮断された状態が得られた。このこと は液晶材料が、ユニフォーム配向となっていることを示 している。

て析出しているのが観察された。その時の様子を図3に 示す。未硬化樹脂は複屈折性を示さないので偏光顕微鏡 下では光は透過せず黒色に見えた。この状態で液晶材料 と未硬化樹脂を分離できている。

【0031】未硬化樹脂は縦横等間隔で析出された。各 々の未硬化樹脂の間隔は縦横ほぼ102μmであった。 これはスクリーン版の織り目の間隔に等しい。

【0032】また、この時液晶材料中にはジグザグ欠陥 等の配向欠陥はほとんど見られなかった。

め紫外線を照射した。照射強度は3~30mW/c m<sup>2</sup>、ここでは10mW/cm<sup>2</sup>とし、照射時間は0. 5~5min、ここでは1minとした。

【0034】紫外線照射後、液晶セルの配向状態を上記 と同様に偏光顕微鏡下で観察したが配向状態はほとんど 変化しなかった。紫外線照射による配向状態に対する影 響は見られなかった。

【0035】上記液晶セルの光学特性を測定した。測定 方法は、ハロゲンランプを光源とする偏光顕微鏡によ 後2枚の基板を接着固定した。本実施例におけるスクリ 10 り、直交ニコル下で液晶セルの透過光強度をフォトマル チプライヤーで検出するものである。その結果を表1に 示す。表1の結果によれば、液晶材料中に混入した未硬 化樹脂の比率が高い方が、硬化したカラム状樹脂(PC S) 117が電極部分に占める面積が大きいため、明表 示での透過率が低くなるが、コントラスト比はそれらの 商なので余り差はなくなる。

[0036]

#### 【表1】

20

#### コントラスト比の測定結果

樹脂比率 5 % 15% ON 3 0 27 OFF 0. 6 0.6 コントラスト比 5 0 45

【0037】液晶セルの電極部分を肉眼でみると樹脂の 存在は全く分からない。これらの結果から未硬化樹脂の 混合比が 0. 1~20%程度ならば液晶材料のみの装置 と比較して、遜色のないものとすることができる。

【0038】作製したセルは、セルの表示面を垂直にし ても表示状態には何等変化がなかった。これは液晶材料 中に点在するPCSが2枚の基板を内部接着し、基板間 隔が一定に保たれセルが瓢箪状に膨れてしまうことを防 いでいるためである。

【0039】次に液晶セルの断面を走査型電子顕微鏡で 観察した。液晶材料はアルコールにより抽出した。観察 結果によれば樹脂が2枚の基板間でカラム状(柱状)に なって硬化していることが分かる。

【0040】硬化した樹脂の形状は液晶材料の相系列、 【0030】また、液晶材料の中に未硬化樹脂が点在し 40 液晶/樹脂混合体の徐冷速度で変化し、不定形であるも のもあれば、一軸配向処理方向に樹脂の長軸ができるも のもあった。

【0041】なお、各画素に薄膜トランジスタ等のスイ ッチング素子が接続されたアクティブ型の液晶電気光学 装置において上記の如き方法で樹脂の析出する位置を制 御するに際に、例えば各スイッチング素子の直上にスク リーン版の織り目がくるように、電極ピッチ等を設計す るか、スクリーン版のメッシュ数を選択し、さらにシー ル印刷の際スクリーン版及びスイッチング素子が形成さ 【0033】次に上記セルの高分子樹脂を硬化させるた 50 れた基板を位置合わせすることで、スイッチング素子上

7

とそれ以外の部分とで表面状態を変化させることが可能 となり、結果的にスイッチング素子上、あるいは走査電 極や選択電極上にのみ樹脂を析出させて画素電極上には 樹脂がほとんど無い状態を実現することが可能となる り、開口率を向上させることができる。

【0042】また、本実施例においては強誘電性液晶を用いたが、他のネマチック等の液晶も用いてもよい。 【0043】

【発明の効果】本発明により、セル内にて液晶材料と未硬化樹脂との混合物中から未硬化樹脂を析出しカラム状 10 に硬化させた樹脂スペーサ(重合カラムスペーサ=PCS)を有する液晶電気光学装置において、任意の場所にPCSを析出することが可能となり、液晶材料及びPCSの位置関係が液晶表示装置全体に渡って均一になり、表示状態が均一化した。

【0044】また、液晶材料として強誘電性液晶を用いた場合において、液晶材料の有する層構造を考慮して樹脂を析出させることで、ジグザグ欠陥等の配向欠陥の発生を防止することができ、コントラスト比を向上できた。

【0045】また、画素以外の部分のみに樹脂を析出させることが可能となり、特に薄膜トランジスタ等のスイッチング素子を各画素に接続したアクティブマトリクス型の液晶電気光学装置では画素以外の部分、例えばスイッチング素子や走査電極、選択電極の上部にPCSを析

出させることで画素の開口率を向上させることが可能となる。特にスイッチング素子上部に形成した場合、PC Sは光学的に等方性であるため、液晶電気光学装置においては偏光板によりPCSの部分は光が透過せず黒色状態となる。これによりスイッチング素子が形成されてない側の基板に通常形成される遮光膜を不要とすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 重合カラムスペーサを有する液晶電気光学装 ) 置の概略図を示す。

【図2】 本発明の実施例による液晶電気光学装置の概略図を示す。

【図3】 本発明の実施例によるカラム状樹脂の析出状態を示す。

#### 【符号の説明】

101、111・・・基板

102、112・・・基板

103、113・・・電極

104、114・・・電極

20 105、115・・・配向膜

106、116・・・液晶材料

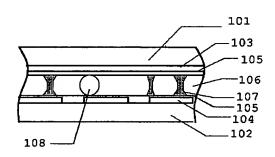
107、117・・・重合カラムスペーサー

108、118・・・スペーサー

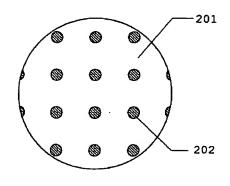
201・・・液晶材料

202・・・重合カラムスペーサー

【図1】



[図3]



【図2】

